

T 1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06723789

TWO-PACK EPOXY RESIN COMPOSITION

PUB. NO.: 2000-309627 [JP 2000309627 A]

PUBLISHED: November 07, 2000 (20001107)

INVENTOR(s): OKUDAIRA HIROYUKI

ADACHI NAOYA

APPLICANT(s): YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

APPL. NO.: 11-119468 [JP 99119468]

FILED: April 27, 1999 (19990427)

INTL CLASS: C08G-059/50; C08L-063/00

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-pack epoxy resin composition having a long pot life and high curability at the same time.

SOLUTION: This two-pack epoxy resin composition contains at least two separated components which are mixed with each other in use. A component contains an epoxy resin and the other component contains a ketimine compound synthesized from a ketone having a substituent in the  $\alpha$ -position and a polyamine.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

?



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309627

(P2000-309627A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 G 59/50		C 0 8 G 59/50	4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-119468

(22) 出願日 平成11年4月27日 (1999.4.27)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 奥平 浩之

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 足立 直也

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液形エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 可使時間 (ポットライフ) が長く、同時に硬化性が良好な二液形エポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】 少なくとも2つの成分に分かれていて、使用時に各成分を混合して使用する二液形エポキシ樹脂組成物であって、一方の成分にエポキシ樹脂を含有し、他方の成分に $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物を含む二液形エポキシ樹脂組成物。

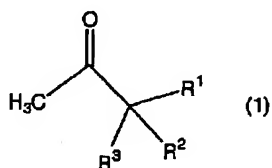
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも2つの成分に分かれていて、使用時に各成分を混合して使用する二液形エポキシ樹脂組成物であって、一の成分にエポキシ樹脂を含有し、他の成分に $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物を含む二液形エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】少なくとも2つの成分に分かれていて、使用時に各成分を混合して使用する二液形エポキシ樹脂組成物であって、一の成分にエポキシ樹脂、および、 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物を含有し、他の成分に硬化触媒および／または硬化促進剤を含有する二液形エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】前記 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンが、下記式(1)で表される請求項1または2に記載の二液形エポキシ樹脂組成物。

## 【化1】



$R^1$  : 炭素数1～6のアルキル基からなる群から選ばれたいずれか1つ

$R^2$  : メチル基またはエチル基

$R^3$  : 水素原子、メチル基またはエチル基

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二液形エポキシ樹脂組成物に関し、詳しくは、可使時間（ポットライフ）が長く、同時に硬化性が良好な二液形エポキシ樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のケチミン化合物を用いた二液形エポキシ樹脂組成物は、一旦、主剤と硬化剤とを混合した後の可使時間（ポットライフ）が2～3日と短かった（特開昭60-78672号公報等参照）。これは、エポキシ樹脂に配合される顔料等に含まれる水分とケチミン化合物が反応してアミノ基を再生し、エポキシ樹脂と反応するためであった。そこで、エポキシ樹脂主剤に脱水剤を配合することで、主剤と硬化剤であるケチミン化合物を混合した後塗布するまでの間、ケチミン化合物が安定な状態に保たれ、ポットライフの伸びたエポキシ樹脂塗料が特開昭60-215075号公報に開示されている。しかし、この発明では、ポットライフは7日程度までしか伸びていない。特に、建造物の外壁等、広範な面積に色調を統一するために同じバッチで作成したエポキシ樹脂組成物を塗料として塗布する必要がある場合などでは、ポットライフは7日程度では、まだ不充分であ

り、さらに長いポットライフをもつ二液形エポキシ樹脂組成物が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、可使時間（ポットライフ）が長く、同時に硬化性が良好な二液形エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

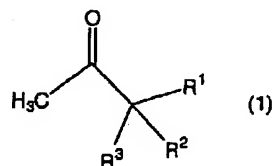
## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、少なくとも2つの成分に分かれていて、使用時に各成分を混合して使用する二液形エポキシ樹脂組成物であって、一の成分にエポキシ樹脂を含有し、他の成分に $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物を含む二液形エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0005】少なくとも2つの成分に分かれていて、使用時に各成分を混合して使用する二液形エポキシ樹脂組成物であって、一の成分にエポキシ樹脂、および、 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物を含有し、他の成分に硬化触媒および／または硬化促進剤を含有する二液形エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0006】前記 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンが、下記式(1)で表されるのが好ましい。

## 【化2】



$R^1$  : 炭素数1～6のアルキル基からなる群から選ばれたいずれか1つ

$R^2$  : メチル基またはエチル基

$R^3$  : 水素原子、メチル基またはエチル基

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の二液形エポキシ樹脂組成物（以下、本発明の組成物と記す）は、特定構造のケチミンを含有することにより、硬化性を損なうことなく、従来の二液形エポキシ樹脂組成物では達成することのできなかった長い可使時間を確保することを可能とした組成物である。

【0008】本発明の組成物は、2成分が別々に存在する1組の製品であり、使用時には、2成分を混合して使用する。2成分はそれぞれ以下に示す化合物を少なくとも含有する。

（本発明の第1の組成物）

A成分：エポキシ樹脂

B成分： $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物

（本発明の第2の組成物）

C成分：エポキシ樹脂、および、 $\alpha$ 位に置換基をもつケ

トンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物  
D成分：硬化触媒および／または硬化促進剤

【0009】なお、本発明の第1の組成物のA成分もしくはB成分には、硬化触媒、および／または硬化促進剤を配合してもよい。また、後述するように、第1の組成物、第2の組成物には、上記必須の成分以外に任意成分が添加されてもよい。

【0010】本発明において、二液形エポキシ樹脂組成物を構成する2成分は、少なくともエポキシ樹脂を含有する成分（上記A成分、C成分）と、エポキシ樹脂を含まない成分（上記B成分、D成分）からなる。上記本発明の第2の組成物に記載のC成分とD成分とからなる本発明の二液形エポキシ樹脂組成物のC成分は、従来の一液形エポキシ樹脂組成物としても理解することができるが、上述のD成分とともに二液形の組成物を構成する二成分の中の一方向の成分として理解することができる。

【0011】本発明において、従来の二液形エポキシ樹脂組成物に比較して十分に長い可使用時間を確保することを可能としたのは、以下に示す特定構造を有するケチミン化合物を使用することによる。本発明の第1の組成物のB成分に含まれるケチミン化合物は、 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成される化合物である。 $\alpha$ 位に置換基を持つケトンとポリアミンとを反応させて得られるケチミン化合物は、ケチミン基の2重結合の近くに嵩高い基を有するという構造を持ち、この特定構造により良好な硬化性と長い可使用時間という相反する特性を満たす。ケトン炭素の $\alpha$ 位に置換基を持たない例えばメチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトンを用いてケチミン化合物を合成した場合、ケチミン窒素が剥き出しになっているため、ケチミン化合物は強い反応性を示す。従って、このようなケチミン化合物とエポキシ樹脂を含む成分とを混合した組成物ではケチミン化合物とエポキシ樹脂との反応が起こる。さらに、エポキシ樹脂を含む成分中に含まれる水分とケチミン窒素とが容易に反応してアミノ酸を再生するため、その結果、可使用時間は例えば2～3日と短い。エポキシ樹脂を含む成分に脱水剤を配合しても、なおケチミン窒素の強い反応性により、可使用時間は例えば7日程度にしか長くならない。特開昭60-215075号公報に開示されている発明では、硬化剤として用いるケチミン化合物合成の原料であるケトンは、ケチミン化合物合成が容易であることから立体障害の小さいケトン類を用いるのが一般に有利であるとしている。本発明は、このような立体障害の小さいケトン類からなるケチミンを用いる先行技術とは逆に立体障害の大きなケトンを用いる効果を見出したものである。本発明に用いられるケチミン化合物は、ケトン炭素の $\alpha$ 位に置換基を持つケトンとを原料として用い、ケチミン窒素が置換基で保護されており、この立体障害により、ケチミン化合物自体の反応性が大幅に弱まっている。従って、本発明

に用いられるケチミン化合物を、エポキシ樹脂を含む成分と混合した組成物は、ケチミン化合物の影響を受けることなく、安定に保たれ、可使用時間を非常に長くすることができる。一方、上述のケチミン化合物を含有する本発明の組成物を空气中にさらすと、湿気である小さい水分子が置換基の立体障害を受けることなく容易にケチミン窒素を攻撃するため、加水分解が容易に進行し、エポキシ樹脂組成物の硬化性は良好である。

【0012】 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとは、カルボニル基から数えて $\alpha$ 位に置換基を有するケトンのことで、 $\alpha$ 位が第2級炭素原子でも第3級炭素原子でもよく、メチルエーブチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン等の他、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等が具体例として挙げられるが、これらの中でも特に前記式（1）で表される化合物が好ましく、具体的にはメチルイソプロピルケトン（MIPK）、メチルエーブチルケトンが挙げられ、これらを用いて合成したケチミンとエポキシ樹脂との配合物の、可使用時間が特に長くすることができることから好ましい。

【0013】上記ケトンと共に、本発明に用いられるケチミン化合物合成の原料として用いられるポリアミンは、第1級炭素、すなわちメチレン基に結合した1級アミノ基をもつポリアミンであっても、第2級炭素原子に結合した1級アミノ基をもつポリアミンであっても、あるいは、第3級炭素原子に結合した1級アミノ基をもつポリアミンであってもよい。

【0014】本発明で用いる、第一級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとは、 $\alpha$ 位がメチレン基であるアミノ基を分子内に少なくとも1個有する化合物であり、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 2-アプロパンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、デュボン・ジャパン社製のMPMD、メタキシリレンジアミン等の脂肪族ポリアミン、N-アミノエチルピペラジン、3-ブトキシイソプロピルアミン等の主鎖にエーテル結合を有するモノアミンや、サンテクノケミカル社製のジェファーマミンEDR148に代表されるポリエーテル骨格のジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキシルアミン等の脂環式ポリアミン、三井化学（株）製のNBDAに代表されるノルボルナン骨格のジアミン、ポリアミドの分子末端にアミノ基を有するポリアミドアミン等が挙げられる。これらの中でも特に、エーテル骨格ジアミン（ジェファーマミンEDR148）、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン（NBD

A)、メタキシリレンジアミン(MXDA)、ポリアミドアミンは、これらを用いて合成したケチミン化合物を含有する本発明の組成物が貯蔵安定性に優れるうえ、硬化性に特に優れることから、特に好ましい。

【0015】本発明で用いる第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとしては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン、ポリプロピレングリコール(PPG)を骨格に持つサンテクノケミカル社製のジェファーマミンD230、ジェファーマミンD400等が具体例として挙げられるが、これらの中でも、サンテクノケミカル社製のジェファーマミンシリーズは汎用のアミンとして好適に用いられる。

【0016】第3級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとしては、例えば、メンセンジアミン等が具体例として挙げられる。

【0017】本発明で用いるケチミン化合物としては、上記ポリアミンのそれぞれと、上記ケトンのそれぞれとを組み合わせ得られるケチミン化合物が好適に例示されるが、このうち、上記ポリアミンとメチルイソプロピルケトン、メチルセブチルケトンから合成されるケチミン化合物が硬化速度と貯蔵安定性のバランスが特に優れる。また、上記ケトンとエーテル骨格ジアミン(ジェファーマミンEDR148)、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、メタキシリレンジアミン、ポリアミドアミンから合成されるケチミン化合物も、硬化速度と貯蔵安定性のバランスに特に優れるが、その中でも特に硬化性に優れる。上記ケトンとポリプロピレングリコール(PPG)を骨格に持つサンテクノケミカル社製のジェファーマミンD230、イソホロンジアミン、メンセンジアミンから合成されるケチミン化合物も、硬化速度と貯蔵安定性のバランスに特に優れるが、その中でも特に貯蔵安定性に優れる。

【0018】具体的には、サンテクノケミカル社製のポリエーテル骨格のジアミンであるジェファーマミンEDR148とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、ジェファーマミンEDR148とメチルセブチルケトンから得られるもの、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンとメチルセブチルケトンから得られるもの、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、三井化学(株)製のNBDAとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、三井化学(株)製のNBDAとメチルセブチルケトンから得られるもの、三菱ガス化学社製のMXDAとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、三菱ガス化学社製のMXDAとメチルセブチルケトンから得られるもの、三和化学社製のX2000とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、三和化学社製のX2000とメチルセブチルケトンから得られるもの、ジェファーマミンD230とメチルイソプロピルケトンから得ら

れるもの、ジェファーマミンD230とメチルセブチルケトンから得られるもの、ジェファーマミンD400とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、ジェファーマミンD400とメチルセブチルケトンから得られるもの、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミンとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミンとメチルセブチルケトンから得られるもの、メンセンジアミンとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、メンセンジアミンとメチルセブチルケトンから得られるもの等が例示される。

【0019】上述の、 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンと、第一級、第二級、あるいは第三級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとを反応させて得られるケチミン化合物は、前記のケトンとポリアミンを無溶媒下、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒存在下、加熱環流させ、脱離してくる水を共沸により除きながら反応させることで得られる。

【0020】なお、本発明においては、上記ケトンとポリアミンとから合成される上記ケチミン化合物の代わりに、アルデヒドとポリアミンとから合成されるアルジミンも、上記ケチミン化合物と同様に用いることができる。

【0021】本発明の第1の組成物のA成分に用いられるエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びその誘導体、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジレステル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等のポリエーテル構造を有する、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有するポリエポキシ化合物；ウレタン変性エポキシ化合物等のグリシジレステル型エポキシ化合物等のポリエステル構造を有するポリエポキシ化合物；主鎖が $-(R-S_x)-$ を繰り返し単位として含む分子末端にエポキシ基を有する化合物で、前記Rが酸素原子を主鎖に含む、あるいは含まない炭素数2~8のアルキレン基、 $x$ が1~3であるポリスルフィド構造を有するポリエポキシ化合物等が挙げられる。必要により、フェノールグリシジルエーテル等の単官能のエポキシ化合物を併用してもよい。これらの中でも、エポキシ当量が好ましくは300以上、より好ましくは1000~3000のエポキシ樹脂を本発明の組成物に含有されるエポキシ樹脂中に用いると、得られる本発明の組成物が可とう性に優れるものとなる。上記エポキシ樹脂のうちビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、汎用のエポキシ樹脂として好適に用いられる。

【0022】本発明の第1の組成物のB成分としてのケチミン化合物の含有量は、A成分中エポキシ樹脂に対し

て当量比で、(ケチミン化合物のイミノ基)/(エポキシ樹脂)が0.1~2.0であるのが好ましく、0.3~1.5であるのがより好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性、硬化性がともに良好だからである。

【0023】本発明の第1の組成物においては、硬化触媒および/または硬化促進剤を、A成分に配合することができる。また、硬化触媒および/または硬化促進剤を、B成分に配合することもできる。硬化触媒および/または硬化促進剤を含有することにより、本発明の第1の組成物は、十分な可使用時間を有しながら、硬化性に優れる。本発明の用いられる硬化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート等のカルボン酸金属塩等の縮合触媒、ヒベリジン、モルフォリン等の第2アミン類、 $\alpha$ -ピコリン、ピリジン、ジメチルアミノパークレゾール、ジメチルアミノメチルフェノール、DBU等の第3アミン類、 $n$ -ヘキシルアミン、モノエチルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、アニリン等の三フッ化ホウ素錯体等が挙げられるが、エポキシ基とアミノ基との反応の触媒になるものならいずれも用いることができる。

【0024】本発明の組成物のA成分に硬化触媒を配合する場合、その添加量は、A成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上が好ましく、0.01~10mol%であるのがより好ましい。この範囲であれば、ポットライフ、硬化性がともに良好だからである。本発明の組成物のB成分に硬化触媒を配合する場合、その添加量は、A成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上が好ましく、0.01~50mol%であるのがより好ましい。この範囲であれば、ポットライフ、硬化性がともに良好だからである。

【0025】本発明に用いられる硬化促進剤としては、亜リン酸エステル類、イミダゾール類、フェノール類等が挙げられる。亜リン酸エステル類としては、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等のトリエステル体、これらのトリエステル体を部分的に加水分解したジエー、あるいはモノエステル体が例として挙げられる。これらの亜リン酸エステル体をA成分に配合する場合その配合量は、亜リン酸エステル体のうち、トリエステル体を用いる場合は、A成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上が好ましく、0.005~50mol%がより好ましい。またトリエステル体を部分的に加水分解したジエー、あるいはモノエステル体を用いる場合は、A成分への配合量は、A成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.

005~50mol%が好ましく、0.005~10mol%であるのがより好ましい。0.005mol%より少ないと促進剤としての効果が十分でなく、一方ジエステル体の添加量が50mol%より多いと貯蔵安定性が低下する。亜リン酸エステル体をB成分に配合する場合、その配合量は、A成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基に対し、亜リン酸エステル体をA成分に配合する場合と同様の割合で、B成分に配合すれば良い。

【0026】イミダゾール類としては、1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウム・クロライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウム・クロライド、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。フェノール類としては、ジメチルアミノメチルフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール等が挙げられる。なお、硬化触媒と硬化促進剤を併用する場合の配合量は、硬化触媒、硬化促進剤をそれぞれ単独でA成分に、あるいはB成分に配合する場合と同様のエポキシ樹脂に対する配合割合でよい。

【0027】本発明の第2の組成物は、少なくとも下記に示す2成分に分かれていて、使用時これらの成分を混合して使用する2液形エポキシ樹脂組成物である。

C成分：エポキシ樹脂、および、 $\alpha$ 位に置換基をもつケトンとポリアミンとから合成されるケチミン化合物

D成分：硬化触媒および/または硬化促進剤

【0028】上記C成分に用いることのできるエポキシ樹脂としては、本発明の第1の組成物のA成分に用いることのできるエポキシ樹脂と同様のものを用いることができる。また、C成分に用いるケチミン化合物としては、本発明の第1の組成物のB成分に用いるケチミン化合物と同様のものを用いることができる。C成分中におけるケチミン化合物の含有量は、C成分のエポキシ樹脂に対し、当量比で、(ケチミン化合物のイミノ基)/(エポキシ樹脂)が0.1~2.0であるのが好ましく、0.3~1.5であるのがより好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性、硬化性がともに良好だからである。

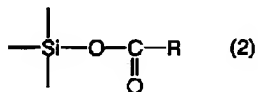
【0029】本発明の第2の組成物のD成分に含有することのできる、硬化触媒、硬化促進剤としては、それぞれ、本発明の第1の組成物に配合することのできる硬化触媒、硬化促進剤と同様のものを用いることができる。硬化触媒のD成分中の含有量は、C成分中のエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上が好ましく、0.01~50mol%であるのがより好ましい。この範囲であれば、ポットライフ、硬化性がともに良好だからである。硬化促進剤のD成分中の含有量は、硬化促進剤として亜リン酸エステル類を用いる場合は、亜リン酸エステル体のうち、トリエステル体を用いる場合、C成分中のエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上が好ましく、0.005~50mol%

1%であるのがより好ましい。またトリエステル体を部分的に加水分解したジ-、あるいはモノエステル体を用いる場合は、含有量は、C成分中のエポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005~50mol%が好ましく、0.005~10mol%であるのがより好ましい。0.005mol%より少ないと促進剤としての効果が十分でなく、一方ジエステル体の添加量が50mol%より多いと貯蔵安定性が低下する。

【0030】本発明の組成物には、上述のように、エポキシ樹脂、ケチミン化合物、硬化触媒あるいは硬化促進剤以外に、必要に応じて、各種の添加剤や化合物を配合することができる。例えば、化合物としては、下記式(2)で表されるシリルエステル基を有する化合物を含有してもよい。また、添加剤としては、シランカップリング剤、充填剤、可塑剤、チクソトロピー性付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、分散剤、溶剤等を配合することができる。これらの添加剤や化合物は、本発明の第1の組成物であれば、A成分、B成分のいずれにも配合することができ、また、両成分に配合しても良い。本発明の第2の組成物では、これらの添加剤や化合物は、C成分、D成分のいずれにも配合することができ、また、両成分に配合しても良い。

【0031】本発明の組成物に配合することのできるシリルエステル基を有する化合物は、下記式(2)で表される化合物である。このようなシリルエステル基を有する化合物を特定量含有することにより、硬化時間を短縮することができる。

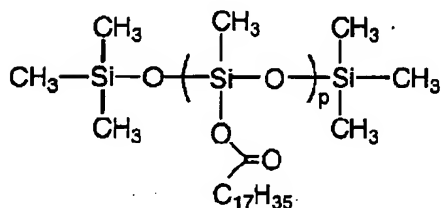
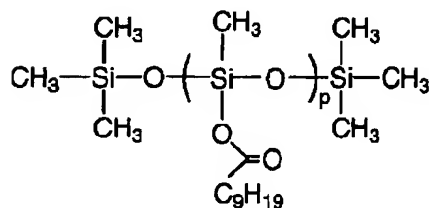
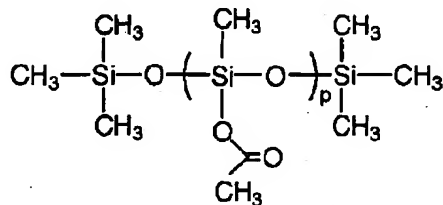
【化3】



式中、Rは、水素原子、もしくは炭素数1~20の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、オクチル基、ラウリル基、パルミチル基、ステアシル基、アリル基、エイコシル基等の直鎖の炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基等の分岐した炭化水素基；ヘキサメチル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基、ベンジル基等の芳香族基等を挙げることができる。Rとしては、可使時間（ポットライフ）および硬化反応の促進効果に優れるという理由から、炭素数1~17の炭化水素基が特に好ましい。Rが水素原子では、可使時間（ポットライフ）にやや難が生じ、逆に炭素数18以上では、硬化反応の促進効果がやや低下するからである。本発明で用いることのできるシリルエステル基を有する化合物は、シリルエステル基が上式(2)で表される化合物であれば、特に限定されず、シリルエステル基が主鎖中、主鎖末端、側鎖のいずれに含まれていても、また、1個あるいは2個以上含まれていてもよい。このようなシリルエステル基

を有する化合物の具体例としては、下記式で表される化合物を例示することができる。

【化4】



上式中、シリルエステル基の繰返し単位数pは、1以上の整数である。本発明の組成物において、このようなシリルエステル基を有する化合物の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.05~10重量部が好ましい。該範囲であると、貯蔵安定性を損なうことなく、硬化時間が短縮されるからである。特に、0.1~8.0重量部であると好ましい。

【0032】本発明の組成物に配合することのできるシランカップリング剤としては、クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのうち、トリメトキシビニルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、特に、湿潤面への接着性を向上させる効果に優れ、更に汎用であることから、好適に用いられる。これらのシランカップリング剤の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは、0.5~10重量部である。該範囲であると、湿潤面への接着性に優れるので好ましい。

【0033】充填剤としては、各種形状のものを使用することができる。例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ；けいそう



土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；カーボンブラックなどの有機または無機充填剤が挙げられ、またこれらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル処理物等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。

【0034】可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が挙げられる。これらの可塑剤は、1種単独でも、2種以上を混合して使用してもよい。

【0035】酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系等の化合物が挙げられる。顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料などが挙げられる。チクソトロピー性付与剤としては、例えば、エアロジル(日本エアロジル(株)製)、ディスパロン(楠本化成(株)製)、炭酸カルシウム、テフロン等を、また帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物を挙げることができる。

【0036】接着性付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルプロマイド・ポリエーテル、臭素化ポリエーテル等が挙げられる。

【0037】本発明の組成物の製造方法としては、本発明の第1の組成物では、エポキシ樹脂、あるいは更に、硬化触媒および/または硬化促進剤、必要に応じてその他の添加剤を加えて混合ミキサー等の攪拌装置で攪拌し、容器に入れ(A成分)、一方、ケチミン化合物、および、必要に応じてその他の添加剤とを別の容器に入れ

攪拌し(B成分)、A成分とB成分を別体とし、必要があれば保存貯蔵する。硬化触媒および/または硬化促進剤をB成分に配合することもでき、この場合は、エポキシ樹脂、および、必要に応じてその他の添加剤を加えて攪拌し、容器に入れA成分とし、一方、ケチミン化合物、あるいはさらに硬化触媒および/または硬化促進剤、必要に応じてその他の添加剤を別の容器に入れ攪拌しB成分とし、これらのA成分とB成分とを別体とする。使用時にA成分とB成分とを混合して使用する。2成分を混合後、密閉容器に保存することにより、長期の可使用時間(ポットライフ)が得られる。本発明の第2の組成物では、エポキシ樹脂、および、ケチミン化合物、さらに必要に応じて添加剤を加えて攪拌し、容器に入れ(C成分)、一方、硬化触媒および/または硬化促進剤、および、必要に応じて添加剤とを別の容器に入れ攪拌し(D成分)、必要があれば保存貯蔵し、使用時にC成分とD成分とを混合して使用する。

【0038】本発明の2液形エポキシ樹脂組成物は、各々上記A成分とB成分、C成分とD成分を使用時に混合すると、エポキシ樹脂と共に立体障害の大きなケチミン化合物を有するので、長期の可使用時間(ポットライフ)を有することができる。同時に、硬化性も良好である。特に、上記式(1)で表されるケトン为原料として合成されるケチミン化合物をB成分またはC成分に含有する本発明の組成物は、他の成分と混合して用いる使用時に、特に長い可使用時間(ポットライフ)を有することができる。従って、本発明の2液形エポキシ樹脂組成物は、塗料、防錆塗料、接着剤、シーリング剤等として好適に用いることができる。

【0039】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

(実施例1~4、比較例1)下記第1表に記載の化合物を、第1表に記載の組成(重量部)にて配合し、エポキシ樹脂を含有する成分(A成分)と、ケチミン化合物を含有する成分(B成分)を製造し、これらの2成分に分けられた2液形樹脂組成物を得た。得られた2成分を、エポキシ樹脂とケチミン化合物が等量となる第1表記載の割合で、使用時を想定して混合し、混合後の組成物について、後述する方法で、可使用時間(ポットライフ)、硬化性を評価した。結果を第1表に示す。

【0040】

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
A 成 分	エポキシ樹脂	100	100	100	100	100
	炭酸カルシウム	100				
	ビニルシラン			2		2
B 成 分	ケチミン1	38	38	38	48	38
	ケチミン2					
	ケチミン3					
ポットライフ 硬化時間 [h r]		1ヶ月 5	1ヶ月 15	1ヶ月 15	1.5ヶ月 15	7日 15

【0041】(実施例 5、比較例 6～7) 下記第 2 表に記載の化合物を、第 2 表に記載の組成(重量部)にて配合し、エポキシ樹脂およびケチミン化合物を含有する C 成分と、硬化触媒、硬化促進剤を含有する D 成分を製造し、これらの 2 成分に分けられた 2 液形樹脂組成物を得た。なお、C 成分中、エポキシ樹脂とケチミン化合物

は、等当量比となるよう配合した。得られた 2 成分を使用時を想定して混合し、混合後の組成物について、可使用時間(ポットライフ)、硬化性を評価した。結果を第 2 表に示す。

【0042】

第 2 表

		実施例 5	実施例 6	比較例 2	比較例 3
C 成 分	エポキシ樹脂	100	100	100	100
	ケチミン1	38	38		
	ケチミン3			38	38
D 成 分	ジブチル錫テトラレート	1		1	
	フェノール		0.1		0.1
ポットライフ 硬化時間 [h r]		20日 8	20日 8	5日 8	5日 8

【0043】<可使用時間(ポットライフ)>実施例、比較例で得られた各々 2 成分に分けられた 2 液形組成物の 2 成分を混合し、混合直後の粘度を測り、ついで混合した組成物を密閉容器に封入し、20℃にて貯蔵し、混合直後の粘度の 1.5 倍の粘度になるまでに要する時間を測定した。粘度の測定は、E 型粘度計 3 度コーンを使用して、20℃にて測定した。

<タックフリータイム(硬化性の評価)>20℃、相対湿度 55%の恒温室において、2 成分を混合し、混合後の組成物の表面にポリエチレンシートが移行しなくなるまでの時間を測定した。単位は [h r] である。

【0044】<表中の化合物>

エポキシ樹脂：YD128、東都化成社製

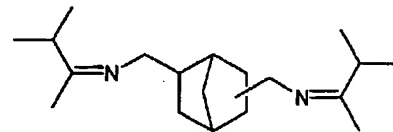
炭酸カルシウム：カルファイン 200、丸尾カルシウム

社製

ビニルシラン：A171、日本ユニカー社製

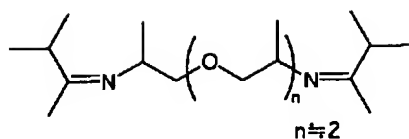
ケチミン1：下記式で表されるケチミン化合物

【化5】

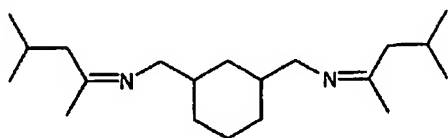


ケチミン2：下記式で表されるケチミン化合物

【化6】



ケチミン3：下記式で表されるケチミン化合物  
【化7】



硬化触媒：ジブチル錫ジラウレート

硬化促進剤：フェノール

【0045】

【発明の効果】本発明の2液形エポキシ樹脂組成物は、立体障害の大きな構造を持つケチミン化合物を含有し、従来のケチミン化合物を含有する2液形エポキシ樹脂組成物に比較して、長いポットライフを有すると共に、硬化性も良好である。従って、本発明の2液形エポキシ樹脂組成物は、塗料、防錆塗料、接着剤、シーリング材等として好適に用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD001 EN018 EN027 EN067  
ER006 EU047 EU077 EU118  
EU237 EW068 EZ047 FD147  
FD158  
4J036 AA01 DA01 DA02 DC28 JA01

